PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-294297

(43)Date of publication of application: 25.12.1991

(51)Int.Cl.

C07K 15/12 A61K 7/06 C07K 15/20

(21)Application number: 02-098444

/=4\4 11 ...

(71)Applicant : SEIWA KASEI:KK

(22)Date of filing:

13.04.1990

(72)Inventor: YOSHIOKA MASATO

KAMIMURA YOICHI

(54) ACYLATED SUBSTANCE OF OXIDIZED KERATIN PEPTIDE OR ITS SALT, PRODUCTION THEREOF AND COSMETIC BASE COMPOSED OF ACYLATED SUBSTANCE OF OXIDIZED KERATIN PEPTIDE OR SALT THEREOF

(57)Abstract:

NEW MATERIAL:An acylated substance (salt) of oxidized keratin peptide having cysteine acid residue in a peptide chain expressed by the formula (R1 is 7-21C alkyl, alkenyl, etc.; R2 is side chain of constituent amino acid in keratin peptide; M1 and M2 are H, lithium, sodium, potassium, ammonium, monoethanolamine, etc.; m and n are 0-25; m+n is 1-25).

USE: A base for cosmetics.

PREPARATION: For example, 35% hydrochloric acid is added to wool and the resultant mixture is stirred at 80° C for 18hr and hydrolyzed. The reaction mixture is then filtered and the obtained filtrate is treated with a weak basic anion exchange resin, neutralized and concentrated to afford a keratin peptide, which is subsequently oxidized with hydrogen peroxide, etc., then reacted and acylated with myristic acid chloride, etc., to provide an acylated substance of the oxidized keratin peptide expressed by the formula.



⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

平3-294297

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)12月25日

C 07 K 15/12 A 61 K 7/06 C 07 K 15/20 7731-4H 7038-4C 7731-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全23頁)

❷発明の名称

ケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩、その製造方法、およびケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩からなる化粧品基剤

②特 願 平2-98444

②出 顯 平2(1990)4月13日

@発明者 吉岡

正人

大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成

内

@発明者上村 洋一

大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成

内

创出 顋 人 株式会社成和化成

大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号

四代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

明 細 番

1. 発明の名称

ケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその 塩、その製造方法、およびケラチン酸化ペプチ ドのアシル化物またはその塩からなる化粧品基 剤

2.特許請求の範囲

(i) 次の一般式(i)で示されるペプチド額中 にシスティン酸残器を有するケラチン酸化ペプ チドのアシル化物またはその塩。

脂類構造の炭化水素益

h te - 1. 3-プロパンジナールなどの有機アミニ |同一でもよく、また異なってもよい。m 4。

c

② ケラチンを加水分解して得られるケラチンペプチドを酸化するか、またはケラチンを酸化して得られるケラチン酸化物を加水分解することによって得られたケラチン酸化ペプチドをアンル化することを特徴とする酵求項1配数の一般式([) で示されるペプチド領中にシステイン酸残差を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩の製造方法。

- (3) 請求項1記載の一般式(I)で示されるペプチド額中にシステイン酸残器を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩からなる化粧品基剤。
- (4) 請求項1記載の一般式 (I)で示されるペプチド級中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と、ペプチド級中にシステイン酸残基を有しないケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩との混合物からなる化粧品基剤。

3.発明の詳細な説明 [産業上の利用分野]

さらに有用な特性を付与すべく研究を重ね、これまでにも、ケラチンペプチドと高級脂肪酸とを縮合(アシル化)させて、ケラチンペプチドにはない界面活性能を付与したケラチンペプチドのアシル化物を開発し、既に特許出顧をしてきた(特願昭59~101449号公報)。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、化粧品の研究に携わる者にとっては、上記ケラチンペプチドのアシル化物の有する特性を保持しながら、さらにその有用性を高め、それを毛髪化粧品や皮膚化粧品などに配合して、より高品質の化粧品を得たいという要望がある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、ケラチンを加水分解して得られるケ ラチンペプチドを酸化するか、またはケラチンを 酸化して得られるケラチン酸化物を加水分解する ことによって得られたケラチン酸化ペプチドをア シル化することにより、下記の一般式(I)で示 されるペプチド領中にシスティン酸残器を有する ケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩 本発明は、ペプチド領中にシステイン酸聚基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物または その塩、その製造方法、およびケラチン酸化ペプ チドのアシル化物またはその塩からなる化粧品基 料に関する。

(従来の技術)

世来から、ケラチンを加水分解して得られるからチンペプチドが毛髪化粧品や皮膚化粧品の記合
剤として有用であることとは知られている。これは、ケラチンペプチドが毛髪と同様の化学構造など、そのアミノを発生し、ルルギキンルを発生し、ものできた毛髪になから、毛髪になから、毛髪にながらかい、一般では、ながら質であるり、これである。

本発明者らは、上記のようなケラチンペプチド の特性を損なうことなく、ケラチンペプチドに、

を得て、上記要望に応えるようにしたものである。

(1) 松曜1

COMO 7.独また| アヤ . ∵ œ. 07 1 ž HN+OO-\$ 0 ° ت د -CH-COJ-HO-- C + N H ·

数7

万事、

++

~2107

章 構成ア R * 7, * ₩ я. であり、 す木 # A U M 1 R, は炭素数7 環構造の炭化水素基 Ξ (八中)

ž 111 ١ であり、 ٥ Z E 裲 8 AJ. н ы ÷ Ħ ₩ またし :> C4 -70. ×. ンポーク 74 ۲ 1 -金田 りエタ

~257. ß たい. 4 Ρ. Ħ 装置 ₩ 直だ ÷ ₹W.

~25 6 \$

+ 11

)で示されるゲラチン酸化ペプチドのアシル化物 またはその塩は、上記ペプチド末端のカルボキシ ル基のアシル化による界面活性能に加えて、ケラ チンペプチドまたはケラチンの酸化に基づきペプ チド鏆中にシスティン酸残基を有するので、この、 システイン酸残萎が強敵であるスルホン酸型アニ オン活性剤として働くため、先願発明のケラチン ペプチドのアシル化物またはその塩に比べて、よ り強い統浄力、乳化力を有し、pH5~6以下の 酸性pH領域でも良好な界面活性能を発揮する。

また、本発明の一般式(1)で示されるペプチ ド貧中にシスティン酸残基を有するケラチン酸化 ペプチドのアシル化物またはその塩は、先顧発明 のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩と 周様に、毛髪を保護し、毛髪を柔軟にし、毛髪に なめらかさ、潤い、睫などを付与し、毛髪のくし 通りを良好にし、また、皮膚に対しては、しっと「 り感、潤い、なめらかさ、誰などを付与する性質 を有している。もとより、天然のタンパク質であ るケラチンから誘導されるものであるため、皮膚

上記一般式(1)で示されるケラチン酸化ペプ チドのアシル化物またはその塩は、そのペプチド 数中に

> CH: -SO: M: - и н - с н - с о -

で示されるスルホン酸残基を有しているので、前 記時開昭59-101449号公報に記載のケラチンペプ チドのアシル化物またはその塩(以下、先顧発明 のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩と いう)に比べて、より強力な洗浄力、乳化力を有 し、かつ酸性下でも良好な昇面活性能を発揮する という特性を有している。

っちり、本発明の一般式(1)で示されるケラ チン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と、 先顧発明のケラチンペプチドのアシル化物または その塩とを比較すると、先顧発明のケラチンペプ チドのアシル化物またはその塩は、ペプチド末端 のカルボキシル基がアシル化することによって昇 固活性能を有するようになったカルボン酸型アニ オン活性剤であるのに対し、本発明の一般式(1.

や粘膜に対して低刺激性であって、安全性も優れ

上記一般式(1)で示されるケラチン酸化ペプ チドのアシル化またはその塩は、煎配のように、 ケラチンペプチドを酸化して得られるケラチン酸 化ペプチドまたはケラチンを酸化して得られるケ ラチン酸化物を加水分解することによって得られ たケラチン酸化ベブチドをアシル化して得られる ので、加水分解による分子量低下によって、ペア チド質中にシステイン酸残差を有しなくなるもの と一緒に得られる場合がある。

すなわち、ケラチンはいずれもシスチンを有し ていて、シスチンが酸化されるとシステイン酸に なるが、ケラチン面として羊毛を用い、完全に酸 化したとき、計算上はアミノ酸10個あたり約1個 のシスティン酸残茎を有するので、加水分解によ る分子量低下により、平均分子量が約 1,200以下、 アミノ酸飲が10以下のケラチン酸化ペプチドでは、 ペプチド笛中にシステイン酸残基を有しないもの も生じることになり、それをアシル化すると、ベ

プチド領中にシステイン酸残器を有しないものも 生じることになる。その結果、ペプチド領中にシ ステイン酸残器を有するアシル化物またはその塩 と、ペプチド領中にシステイン酸残器を有しない アシル化物またはその塩とが混在した状態で得ら れるようになる。

しかし、このようなペプチド領中にシステイン
酸残器を有しないケラチン酸化ペプチドのアシル
化物またはその塩も、システイン酸とは医下する
ものに比べると洗浄力やれたが顕発的のケラチンペ
プチドのアシルルではないなどはのが発明のケラチンペ
プチドのアシルルではないないの。毛髪や皮膚に対して好なりにはないたではないができないが、で、特にではないから、半年に対しているので、サイン酸素を有にシスティン酸素を有いることができる。

一般式 (!) で示されるケラチン酸化ペプチド のアシル化物またはその塩を符るにあたって、出

ルカリ性タンパク質分解酵素も使用できる、酵素の使用に際しては、それらの歯産性タンパク質分解酵素を含む固体、あるいは酵素または酵素を含む固体を固定化した質、粒体などの状態で使用に供することもできる。また、酸で部分的に加水分解後に酵素で加水分解するなど、酸による加水分解と酵素による加水分解とを併用することもでき

ケラチンペプチドを得るためのケラチンの加水 分解の詳細は、例えば、次の通りである。

(j) 酸による加水分解

酸としては、前記のように、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、臭化水素酸などの無機酸、酢酸、辛酸などの有機酸があげられる。また塩酸と酢酸とを混合して用いてもよい。これらは一般に5~85%(以下、濃度を示す%で、萎草表示のないものは、いずれも重量%である)の濃度で使用されるが、加水分解の反応が常にpR4以下となるようにするのが望ましい。反応温度は、40~100℃が好ましいが、加圧下では160℃まで上げることもでき

発物費のケラチンとしては、例えば、単毛などの 歓毛、毛髪、羽毛、羽根、蹄、爪、角などが用い られる。

ケラチンペプチドを得るためのケラチンの加水 分解は、酸、アルカリまたは酵素によって行われる。

酸加水分解に際しては、塩酸、硫酸、リン酸、 硝酸、臭化水素酸などの無機酸、酢酸、ギ(蟻) 酸などの有機酸が用いられる。

アルカリ加水分解に殴しては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バ リウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどが用いられる。

また、酵素による加水分解に際しては、ペプシン、プロクターゼA、プロクターゼBなどの酸性タンペク質分解酵素、パパイン、プロメライン、サーモライシン、トリプシン、プロナーゼ、キモトリプシンなどの中性タンペク質分解酵素などが使用される。また、スプチリシン、スタフィロコッカスプロテアーゼなどの医産性の中性ないしア

る。反応時間は2~24時間が好適である。反応物は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニアなどのアルカリで中和し、そのまま使用できるが、反応物または中和物をゲル炉過、イオン交換樹脂、限外炉過、透析、電気透析などによって精製して使用することもできる。

(2) アルカリによる加水分解

 溶液となった時点で終了させればよい。反応後、 前出の酸で中和するか、あるいはゲル炉追、イオ ン交換樹脂、限外炉過、透析、電気透析などによ り練製を行うのが好ましい。

(3) 酵素による加水分解

 30~45℃が望ましく、反応時間としては一般に 3 ~24時間が適切である。

酵素による加水分解反応では、酵素の使用量、 反応温度、反応時間によりケラチンペプチドの分 子質は大きく影響される。したがって、目的とす る分子量のケラチンペプチドを得るためには、酵 素使用量、反応温度、反応時間の各条件について、 得られたケラチンペプチドの分子量分布をゲル炉 過法により調べ、最適条件を決定するのが好まし

酵素による加水分解によって得られるケラチンペプチドは、酸またはアルカリによる加水分解によって得られるケラチンペプチドに比較して分子量分布がせまく、 遊離のアミノ酸の生成も少ないので、化粧品用として使用するのに非常に好適である。

上記のような酸、アルカリまたは酵素による加水分解によって得られるケラチンペプチドとしては、一般式(I) におけるmが $0\sim25$ 、nが $0\sim25$ 、n+mが $1\sim25$ にするのが通切である(この

m + n が 1 ~ 25ということは、ペプチドの平均分 子量で約 200~約 3,000に相当する)。

すなわち、上記m+nが1より小さい場合は、フミノ酸部分が多くなり、アシル化物の洗浄力、乳化力が低下し、皮膚への刺激性、浸透性も高くなって好ましくなく、m+nが25より大きくなると水溶性が低下するからである。なお、ケラチンの加水分解によって得られるケラチンペプチドは分子量の異なるものの混合物の状態で得られるので、上記m、nは平均値で示されることになる。

そして、一般式(I) における R : は、ケラチンペプチドの構成アミノ酸の側額であるが、そのアミノ酸としては、例えば、アラニン、グリンン、パリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、チロシン、セリン、トレオニン、メチオニン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミンなどが挙げられる。

これらのアミノ酸の組成比の一例を示すと第1

要のとおりである。なお、第1長中にアスパラギンやグルタミンが示されていないが、これは分析に先だって行われる加水分解時(常法では 6 N塩酸により完全加水分解される)にそれぞれフスパラギン酸とグルタミン酸になったからである。つまり、第1長中のアスパラギン酸やグルタミン酸にはケラテンペプチド中ではアスパラギンやグルタミンとして存在したものも含まれている。また、シスチンはアミノ基とカルボキシル基をそれぞれ2個ずつ有するので、第1表において組成比を示すにあたってはハーフシスチンとして要示されて

含有アミノ酸	₹ n %
ァ ラ ニ ン	6.0
1 リシン	8.8
パリン	6.2
ם א ט ט	7.6
イソロイシン	2.8
ナロリン	8.4
フェニルアラニン	1.7
チョシン	1.5
せりン	10.8
トレオニン	9.0
・メチオニン	0.1
アルギニン	9.8
ヒスチジン	0.7
リシン	3.3
アスパラギン酸	3.6
グルタミン酸	9.5
ハーフシスチン	. 10.1
トリプトファン	0.1

・ケラチンペプチドを酸化するための酸化剤とし ては、シスチンのジスルフマド結合をできるだけ 選択的にかつ強力に酸化するものが好ましく、例 えば、過酸化水素、臭素酸ナトリウム、臭素酸カ リウム、過水ウ酸ナトリウム、過酢酸、通難(ギ)酸などが用いられる。特に、過酸化水素は、透 択性が良く、また、酸化後の後処理も容易である ことから、ケラチンペプチドの酸化に最も返して いる。このケラチンペプチドの酸化は、例えば、 p H 3 ~10、室温~70℃、1~48時間の条件下で 行われる。

また、ケラチンを酸化して、その後に加水分解 する場合のケラチンの酸化は、上記ケラチンペプ チドの酸化の場合とほぼ同様に行われ、また、ケ ラチン酸化物の加水分解も、前記ケラチンの加水 分解の場合とほぼ同様に行われる。

上記のようにして得られたケラチン酸化ペプチ ドをアシル化する方法としては、最も一般的な方 法としてはショッテンーパウマン反応 (Schotten ーBacuson 反応)を挙げることができる。

この反応は、ケラチン酸化ペプチドの水溶液に、 縮合させる高級脂肪酸の酸クロライド誘導体をp H 8~10のアルカリ性条件下に環袢しながら加え る反応である。この反応によれば、割生物として 塩酸が生成し、PHが低下するので、酸クロライ ドを加えながら、水酸化ナトリウムや水酸化カリ ウムなどのアルカリを加えて p H 8 ~10に維持す ることが必要である。反応時間は1~6時間、反 応温度は0~60℃、好ましくは20~50℃が採用さ

高級脂肪酸便成分どしては、上記の酸クロライ ド以外にも、Br、Iなどの高級脂肪酸の酸ハラ **イドが使用できる。ただし、酸クロライドが最も** 一般的である。

また炭素数7~21の汎用されている脂肪酸では、 上記録ハライドによる方法以外に、 150~ 200℃ の高温、高圧下、ケラチン酸化ペプチドと高級脂 肪酸またはそのメチルエステル、エチルエステル などの低級アルコールエステルとを処理し、脱水 総合または脱アルコール組合させる方法も採用で

きるが、高温処理による方法であるため生成物が 若色し必ずしも好ましいとはいえない。

さらに、ベナチド合成に使用されている試束を 用い、高級脂肪酸をたとえばN-オキシコハク酸 イミドエステル、N-フタルイミドエステルなど のカルボキシル基活性誘導体とした上でケラチン 酸化ペプチドと反応させる方法も採用できるが、 コスト高になる上に、酸ハライドによる反応ほど 反応性は高くない。

いずれにせよ、得られたアシル化物は、好まし くは塩酸、硫酸などの強酸の水溶液中に放出して 遊離物を浮遊沈殿として採取し、これを水洗して 材製したのち、遊離のまま、あるいは中和して塩 のかたちにして、水またはアルコール、プロピシ ングリコールなどの溶剤に溶かして好ましい濃度 (10~60%、特に20~40%) の溶液状にするか、 あるいは乾燥して粉末状にして使用に供される。

ケラチン酸化ペプチドのアシル化にあたって使 用される高級脂肪酸のアシル基における炭化水素 部分は、一般式(I)においてR,で示されてい るように、炭素数 7 ~21のアルキル基やアルキ を素数 7 ~21のアルケニル基(上記アルキル基やアルケニル基は状のものでもよいし、また分岐状薬を 例 でもよい)、あるいは脂環構造の異体例を挙げると酸、カブリル酸、カブリカ酸、カブリカ酸、カブリカ酸、カブリカ酸、カブン酸、イソン酸、インン酸、インン酸、カーショウン では、カーショウ では、カーション では、カーション は、カーション は、カーション

上記のようにして得られるケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩としては、システィン酸を5~18モル%含むようにするのが好ましい。これはシスティン酸量が5モル%より少ない場合は、酸性条件下での界面活性能や溶解性が低下し、またシスティン酸量が18モル%より多くなると、界面活性能や乳化性は同上するが、岡時に皮膚刺

とり感、潤い、なめらかさ、種などを付与する。 しかも、皮膚や粘膜に対する刺激性が少なく、安 全である。

上記一般式(1)で示されるペプチド籔中にシスティン酸残器を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、従来の化粧品配合剤に代えて、あるいは従来の化粧品配合剤と併用して、各種化粧品に配合される。

上記一般式(1)で示されるペプチド額中にシスティン酸残器を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩が配合される化粧品としては、例えば、シャンプー、ヘアーリンス、パーマネントウエーブ用第1 解、パーマネントウエーブ用第1 解、パーマネントウエーブ用第2 和、ペアークリーム、エマンール型フォーム、ヘアーカラー、ヘアードリートメント、ヘアードリートメント、ヘアードリートメント、ヘアードリートメント、ペアードリートメント、ペアードリートメント、ペアードリーション、シェーブローション、シェービャス、スティーシェーブローション、シェービャインを受けるペアートによった。

酸性も強くなって、本来の特徴である低剰酸性で 安全性が高いという特徴が損なわれることになる からである。

ケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその 塩中のシスチンの残存量が多いと、pH安定性が 低下し、低暴点が得られなくなるので、酸化はで きるだけシスチンの残存量が少なくなるようにす るのが好ましく、ハーフシスチンとして2モル% DI下になるようにすることが好ましい。

本発明の一般式 (1) で示されるケラチン酸化 ペプチドのアシル化物またはその塩は、そのペプチド鎮中にシステイン酸残器を有するので、 従来のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩に 比べて、 洗浄力、 酸性 p H でも、 良好な界面 面に 性を発揮する。また、 本発明の一般式 (1) で 元 は を発揮する。また、 本発明の一般式 (1) で 元 は を発揮する。また、 本発明の一般式 (1) で 元 は を発揮する。また、 本発明の一般式 (1) で 元 は を発揮する。 また (1) で も で が らかさ、 満い、 艶を付与し、 毛髪を柔軟にし、 しっ と良好にする。 そして、 皮膚に対しては、 しっ

ングフェーム、パニシングクリーム、クレンジングクリーム、エモリエントクリーム、コールドクリーム、モイスチャークリーム、ハンドクリーム、洗餌クリームなどの各種クリーム、脱毛剤、フェイスパック、乳液、ボディーシャンブー、各種石鹼、メーキャップ用品、日焼け止め用品など、各種化粧品を挙げることができる。そして、その配合量としては化粧品組成物中、純分換算で0.1~20%程度にするのが好ましい。

また、上記化粧品に、一般式(I)で示されるペプチド値中にシステイン酸残茎を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と併用して配合できる成分としては、例えば、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸エタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミンなどのアルキル硫酸塩、ポリオキシェチレン(2 BO)ラウリルーテル硫酸トリエタノールアミン(なお、BOはエチレンオキサイドで、BOの前の数値はエチレンオキサイドで、BOの前の数値はエチレンオキサイドの付加モル数を示す)、ポリオキシエチレン(3 BO)

三 アルギル (炭素数11~15のいずれがまたは2種以・) 上の混合物) エーテル破骸ナドリゥムなどのポリ オキシエチレンアルキルエーテル複酸塩、ラウリニ ルペンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルペン ゼンスルホン酸トリエタノールアミンなどのアル キルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン (3 PO) トリデシルエーテル酢酸ナトリウムな どのポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、 ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ラウロイル サルコシントリエタノールアミン、ラウロイルメ チルー8-アラニンナトリウム、ラウロイルーL ーグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルーレーグ ルタミン酸トリエダノールアミン、ヤシ油脂肪酸 ーレーグルタミン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸ー レーグルタミン酸トリエタノールアミン、ヤシ油 證肪酸メチルタウリンナトリウム、ラウロイルメ チルタウリンナトリウムなどのN-アシルアミノ **塾塩、エーテル硫酸アルカンスルホン酸ナトリウ** 、ム、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム、 ウンデシレノイルアミドエチルスルホコハク酸二

...ナトリウム、オクチルフェノキシジエトキシエチ マルスルボン酸ナトリウム、オレイン酸アミドスル オコハク酸ニナトリウム、スルホコハク酸ジオク チルナトリウム、スルホコハク酸ラウリルニナト リウム、ポリオキシエチレンアルキル(炭素数13 ~15)ェーテルリン酸(8~10E.O)ポリオキシエ チレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリ オキシエチレンセチルエーテルリン酸ナトリウム、 ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリルニナ トリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル リン酸ナトリウム、ラウリルスルボ酢酸ナトリウ ム、テトラデセンスルホン酸ナトリウムなどのア ニオン性界面活性剤、塩化ジステアリルジメチル アンモニウム、塩化ジボリオキシエチレンオレイ ルメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチル ベンジルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチ ルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニ ウム、塩化トリ (ポリオキシエチレン) ステアリ ルアンモニウム、塩化ポリオキシブロピレンメチ ルジエチルアンモニウム、塩化ミリスチルジメチ

ルベンジルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチ ルアンモニウムなどのカチオン性界面活性剤、2 ーアルキルーNーカルポキシメチルーN-ヒFロ キシエチルイミダゾリニウムベタイン、ウンデシ ルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインナト リウム、ウンデンルーN-ヒドロキシエチルーN ーカルボキシメチルイミダブリニウムベタイン、 ステアリルジヒドロキシエチルベタイン、ステア リルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油アルキ ルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイ ン、ヤシ油アルキルN-カルボキシエチルーN-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナト リウム、ヤシ油アルキルN-カルポキシエトキシ エチルーN-カルボキシエチルイミダブリニウム ジナトリウムヒドロキシド、ヤジ油アルキルN-カルボキシメトキシエチルーN-カルポキシメチ ルイミダゾリニウムジナトリウムラウリル程盤、 N-ヤシ油脂肪酸アシルL-アルギニンエチル・ DL-ピロリドンカルポン酸塩などの両性界面活 性刑、ポリオキシエチレンアルキル(炭素数12~

14) エーテル(7 EO)、ポリオキエチレンオク チルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレ イルエーテル、ポリオキシエチレンオレイン酸グ リセリル、ポリオキシエチレンステアリルエーテ ル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオ キシエチレンセチルステアリルジエーテル、ポリ ナキシエチレンソルビトール・ラノリン(40EO)、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、 ポリオキシエチレンポリオキシブロピレンセチル エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシブロピ レンアシルテトラデシルエーテル、ポリオキシエ チレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンア ルコール、ポリオキシブロビレンステアリルエー テルなどのノニオン性界面活性剤、カチオン化セ ルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロー ス、ポリ(塩化ジアリルジメチルアンモニウム)、 ポリピニルピリジン、ポリエチレンイミンなどの カチオン性ポリマー、両性ポリマー、アニオン性 ポリマーなどの合成ポリマー、イソステアリン酸 ジエタノールアミド、ウンデシレン酸モノエタノ

ールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、牛 脂肪酸モノエタノールアミド、硬化牛脂肪酸ジエ タノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミ ド、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、 ステアリン酸モノエタノールアミド、ミリスチン 酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸エタノール アミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウ リン酸イソプロパノールアミド、ラウリン酸エタ ノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、 ラノリン脂肪酸ジエタノールアミドなどの増粘剤、 ワックス、パラフィン、脂肪酸エステル、グリセ ライド、動植物油などの油脂類、動植物抽出物、 ポリサッカライドまたはその誘導体、複状または 環状メチルボリシロキサン、メチルフェニルボリ シロキサン、ジメチルポリシロキサンポリエチレ ングリコール共重合体、ジメチルポリシロキサン ポリプロピレン共重合体、アミノ変性シリコンオ イル、第4級アンモニウム変性シリコンオイルな どのシリコンオイル、プロビレングリコール、1 ,3-ブチレングリコール、エチレングリコール、

グリセリン、ポリエチレングリコールなどの巡瀾 荊、エタノール、メタノール、プロピルアルコー ル、イソプロピルアルコールなどの低級アルコー ル類、レーアスパラギン酸、レーアスパラギン酸 ナトリウム、DLーアラニン、Lーアルギニン、 グリシン、レーグルタミン酸、レーシステイン、 レースレオニンなどのアミノ酸などを挙げること ができる。

また、上記一般式(1)で示されるペプチド額 中にシステイン酸残差を有するケラチン酸化ペプ チドのアシル化物またはその塩と、ペプチド額中 にシステイン酸残基を有しないケラチン酸化ペブ チドのアシル化物またはその塩とが混在したもの、 つまり、一般式(丿)で示されるペプチド額中に システィン酸残益を有するケラチン酸化ペプチド のアシル化物またはその塩と、ペプチド質中にシ スティン酸残基を有しないケラチン酸化ペプチド のアンル化物またはその塩との混合物も、上記一 殷式([)で示されるペプチド彼中にシステイン 酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化

物またはその塩の単独の場合と同様に使用するこ とができる。この場合、一般式(1)で示される ペプチド鎮中にシステイン酸残茎を有するケラチ ン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩の特性 は、該一般式(I)で示されるケラチン酸化ペプ チドのアシル化物またはその塩が上記混合物中に おいて占める割合に応じて発揮される。

〔寒施例〕.

つぎに実施例を挙げて本発明をより具体的に説 明する。ただし、本発明は実施例のみに限定され るものではない。また、実施例に先立ち、ケラチ ン酸化ペプチドの製造例を参考例として示す。

三ツロフラスコ中で羊毛 500gに35%塩酸 450 gを加え、80℃で18時間提伸下に加水分解を行っ た。加水分解後、反応混合物を濾過し、減液を弱 塩基性アニオン交換 樹脂ダイヤイオンWA20 (商 品名、三菱化成社製) 1,400㎡により中和したの ち、婆縮し、逮題してイオン交換樹脂を除去し、 濃度40%のケラチンペプチドの水溶液を得た。

このようにして得られたケラチンペプチドの分 子量をゲル波遇法により選定したところ、平均分・ 子量 400であった。また、得られたケラチンペプ チド中のシスチン量をアミノ酸自動分析計〔日本 電子社製JLC-300型)によって測定したところ、 シスチン量は全アミノ酸中 8.7モル%であった。

得られたケラチンペプチFの40%水溶液 200g に対し、35% 道酸化水素水20gを加え、pH?に して3日間室温で処理して酸化した。酸化後、20 %水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH9にして、 40℃で3時間攪拌し、残存する過酸化水素水を分 解した後、護度調整をして護度40%のケラチン酸 化ペプチド水熔被を得た。

このようにして得られたケラチン酸化ペプチド の平均分子量は 300であり、また、得られたケラ チン酸化ペプチド中のシステイン酸量は 8.5モル %で、シスチン量は 0.2モル%であった。なお、 平均分子畳の測定はゲル濾過法によるものであり、 システィン酸量とシスチン量の測定はアミノ酸分 折によるものであって、これらは以下においても

同様である。

经专例2

型式:DO-Cb(帝人エンジニアリング社製) 腹名称:セレミオンCMVおよびAMV(担係 子社製、商品名)

膜寸法:18ca×12cs

を反応液に達じてp H 7 に中和した。つぎに、反応液を濾過したのち、参考例 2 と同様の電気透析によって脱塩し、濃縮して濃度30%のケラチンペプチドの水溶液を得た。

このようにして得られたケラチンペプチドの平均分子量は 3.800で、ケラチンペプチド中のシスチン量は全アミノ酸中12.2モル%であった。

得られたケラチンペプチドの30%水溶液 200 g に対し、35%過酸化水素水10 g を加え、以後、参 考例1 と同様に酸化し、濃度調整をして濃度30% のケラチン酸化ペプチド水溶液を得た。

このようにして得られたケラテン酸化ペプチドの平均分子責は 2.000で、システイン酸量は12.0 モル%、シスチン量は 0.2モル%であった。

実施例 1

参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40 %水溶液 500gに45で恒温下で養搾しなからミリスチン酸クロライド 147g (ケラチン酸化ペプチドの 0.9当量) を2時間かけて液下した。その間、20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えて P H 9 組込膜数:10対

截庄:30 V

. . .: -4.

陽極液:碳酸ナトリウム水溶液(無水碳酸ナト リウムとして約5%)

陸極液:硫酸ナトリウム水溶液(無水硫酸ナト リウムとして約5%)

このようにして得られたケラチンペプチドの平均分子量は 1,200で、ケラチンペプチド中のシスチン量は全アミノ酸中 7.2モル%であった。

得られたケラチンペプチドの25%水溶液 200 g に対し、35%過酸化水業水10 g を加え、以後、参 時例 1 と同様に酸化し、湿度調整をして濃度40% のケラチン酸化ペプチド水溶液を得た。

得られたケラチン酸化ペプチドの平均分子量は 700で、システイン酸量は 6.0モル%、シスチン 量は 1.1モル%であった。

参考例3

初砕した羊毛 500g に30%塩酸 750gを加え、 20℃で72時間復粋して加水分解を行った。加水分 解後、反応液を冷却履粋しながらアンモニアガス

に維持した。45 でで1時間微搾したのち、温度を 50 でに上げ1時間微搾して反応を終了した。

反応混合物を5%で酸水溶液5 2中に放出し、 生成したアシル化物を遊離のかたち (ペプテドのカルボン酸が塩でない一COOHのかたち)で浮遊させてから、水洗し、水洗後、30%水酸化カリウム水溶液を加えて中和し、ケラチン酸化ペプチドとミリスチン酸との縮合物のカリウム塩の30%水溶液1,020gを得た。収率は85%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン・スレーク(Van Siake) 法によりアミノ騒チッ素を求めたところ、 0.094m g / g であった。原料として用いた参考例 1 で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ 随チッ素18.5m g / g であり、生成物においてほとんどのアミノ 巻がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量をは駿管にとり、これに 6 N塩酸を加え、チッ葉ガス置換後、試験管を封 以上の結果から、生成物は原料として用いた参 考例 I で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ 基におけるミリスチン酸の組合物のカリウム塩で あることが確認された。アミノ酸分析の結果を第 2 支に、ガスクロマトグラフィーの結果を第1回 に示す。

本実施例1のガスクロマトグラフィーの分析条

件および後記実施例2~8のガスクロマトグラフィーの分析条件をまとめて示すと下記のとおりである。

カラム: DEGS (ジエチレングリコールサクシネート) + H : PO (10:1)、
内径3 m×長さ 2 m (実施例 I ~ 7 およびその原料)

シリコンS E 30、内径 3 mm × 2 mm (実 族例 8 およびその原料)

ガ ス:チッ素 (50単/分)

検 出:水素炎イオン化検出法 温度については各圏に表示した。圏中の各ビー クの数字はビーク検出時間(分)を示す。

∴ 実施例 2

実施例1におけるミリスチン酸クロライドに代えてヤシ油脂肪酸(炭素数8~18の混合脂肪酸) クロライド150g(ケラチン酸化ペプチドの1.0 当量)を用い、水酸化カリウムに代えてトリエタ ノールアミンを用いたほかは、実施例1と同様に して濃度30%のケラチン酸化ペプチドのヤン油脂

助設縮合物のトリエタノールアミン塩水溶液1.14 Ogを得た。収率は90%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のようにし て行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファンスレーク法によりアミノ塩チッ葉を求めたところ、0.054mg/gであった。原料として用いた参考例 I で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ腹チッ素 18.5 mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに 6 N塩酸を加え、チャ素がス種換後、試験管を封 管し、 110 C で 24 時間加水分解を行った。 隔封し、 被圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分 難し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考 例 1 で得られたケラチン酸化ペプチドとほぼ同じ 組成を有していることが判明した。エーテル層を

常告に従ってNーメチルーNーニトロソーpートルエンスルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のヤン油脂肪酸のメチルエステルとまったく同じ組成のものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参 考例1で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ 基におけるヤシ油脂肪酸(炭素数8~18の混合脂 肪酸)の組合物のトリエタノールアミン塩である ことが確認された。アミノ酸分析の結果を第2要 に、ガスクロマトグラフィーの結果を第2関に示 す。

実施例3

参考例 2 で得られたケラチン酸化ペプチドの40 %水溶液 500gに40で恒温下で撹拌しながらバルミチン酸クロライド73g(ケラチン酸化ペプチドの 0.95 当量)を 2 時間かけて清下した。その間 20%水酸化ナトリウム水溶液を透宜加えて、 p H 9 に維持した。さらに40でで1時間養拌したのち、 選皮を45℃に上げ1時間機枠を続けて反応を終了 じた。

反応混合物を5%確酸水溶液5 & 中に放出し、生成したアシル化物を浮遊させ、浮遊物を水洗後、30%アンモニア水を加えて中和し、ケラチン酸化ペプチドのパルミチン酸縮合物のアンモニウム塩の30%水溶液828 g を得た。収率は98%であった。なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物のアンモニアにより中和する前の浮遊物(乾燥器分 36.87%)について、ファン・スレーク法によりアミノ競チッ素を求めたころ、 0.083mg/gであった。なお、アンモニア水による中和前のものについてアミノ監チッ素の測定を行ったのは、中和後はアンモニアのアミノ経を測定してしまうためアミノをチッテンとして用いたが表でできないからである。原料として用いた参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ超チッ素 7.8ms/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されてい

を第 2 妻に、ガスクロマトグラフィーの結果を第 3 図に示す。

実施例4

参考例 3 で得られたケラチン酸化ペプチドの30 %水溶液 500 g に30 T 恒温下で硬搾しながらウン デシレン酸クロライド15.2 g (ケラチン酸化ペプ チドの 1.0当量)を2時間かけて摘下した。その 間、20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えてp Hgに維持した。30℃で1時間硬搾したのち、温 皮を40℃に上げ1時間硬搾して反応を終了した。

反応混合物を 5 % 硫酸水溶液 5 & 中に放出し、生成したアシル化物を遊離のかたち (ペプチドのカルボン酸が塩でない - COOHのかたち)で浮遊させてから、水洗し、水洗後、30%水酸化カリウム水溶液を加えて中和し、ケラチン酸化ペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩の30%水溶液 558 g を得た。収率は97%であった。

なお、得られた生成物の領認は以下のようにして行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン

ることが判明した。・・・・・

ついて、生成物の少量を試験管にとり、これに 6 N 塩酸を加え、チッ素ガス複換後、試験管を射 管し、110 T で 24 時間加水分解を行った。開封し、液圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とユーテル層に分類 し 地 出 を行った ところ、原料として T H いたを 同類 として T H いたを 同類 として T H いたを 同類 し で で で いったと が 判明した。 エーテル 作 を を と こ ス ル よ チルー N ーニトロソー p ートルエンスル よ チルー N ーニトロソー p ートルエンスル よ チルー マ ト グラフィーを 行った ところ、 同様 に 処 歴 レ メ チルエステル とまった く 同 目の で あることが 判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参 考例2で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ 基におけるパルミチン酸の縮合物のアンモニウム 塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果

・スレーク法によりアミノ龍チッ素を求めたところ、 0.056mg/gであった。原料として用いた参考例3で得られたケラチン酸化ペプチドの30%水溶液はアミノ龍チッ素 2.1mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

た.

以上の結果から、生成物は原料として用いた参 考例3で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ 基におけるウンデシレン酸の縮合物のカリウム塩 であることが確認された。アミノ酸分析の結果を 第2 乗に、ガスクロマトグラフィーの結果を第4 図に示す。

実施例5

参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40 %水溶液 500gに45℃恒温下で撹拌しなからイソステアリン酸クロライド 180g(ケラチン酸化ペプチドの 0.9当量)を3時間かけて清下した。その間、20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えてPH9に維持した。さらに45℃で1時間撹拌してのち温度を50℃に上げ1時間撹拌を続けて反応を終了した。

反応混合物を5%破験水溶液5 & 中に放出し、 生成したアシル化物を遊離のかたちで浮遊させ、 浮遊物を水洗したのち、2 - アミノ - 2 - メチル - 1、3 - プロパンジオールで中和し、エチルア

ミノ法がアシル化されていることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参 考例1で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ 基におけるイソステアリン酸の縮合物の2-アミ ノー2-メチルー1、3-ブロパンジオール塩で ルコールを加えて、ケラチン酸化ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノー2-メチルー
1、3-プロパンジオール塩の25%エチルアルコール-水溶液1,460gを得た。エチルアルコール
の濃度は50%である。収率は87%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の2ーアミノー2ーメチルー1 3ープロパンジオールにより中和する前の浮遊物 (乾燥残分 46.31%)について、ファン・スレーク法によりアミノ 起チャ素を求めたところ、 0.043mg/gであった。なお、2ーアミノー2ーメチルー1、3ープロパンジオールによる中和前のものについてアミノ起チャ素の測定を行ったのは、中和後は2ーアミノー2ーメチルー1、3ープロパンジオールのアミノ基を測定してしまうためアミノ 超チャ素の測定は料にできないからである。原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ塩チャ素18.5mg/gであり、生成物においてほとんどのア

あることが確認された。アミノ酸分析の結果を第 2 衷に、ガスクロマトグラフィーの結果を第 5 図 に示す。

実施例 6

実施例 5 におけるイソステアリン酸クロライド に代えてオレイン酸クロライド 179 g (ケラチン酸化ペプチドの 0.9当量)を用い、2 ーアミノー2 ーメチルー1、3 ープロパンジオールに代えて水酸化ナトリウムを用い、エチルアルコールを用いたほかは実施例 5 と同様にしてケラチン酸化ペプチドのオレイン酸縮合物のナトリウム塩の30%水溶液 941 g を得た。収率は85%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の80%水溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ超チッ素を求めたところ、 0.057mg/gであった。原料として用いた参考例 1 で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ粒チッ素 18.5 mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化さ

れていることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参 考例1で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ 基におけるオレイン酸の縮合物のナトリウム塩で あることが確認された。アミノ酸分析の結果を第 2 表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第6図

溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ 腹チャ素を求めたところ、 0.034m 8 / 8 であっ た。原料として用いた参考例 2 で得られたケラチ ン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ膨チッ素 7 .8m 8 / 8 であり、生成物においてほとんどのア ミノ基がアシル化されていることが判明した。

 に示す.

実施例で

参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液 500gに40で恒温下で攪拌しながらヤシ油脂肪酸クロライド65g(ケラチン酸化ペプチドの 1.0当量)を2時間かけて濱下した。その間、20%水酸化カリウム水溶液を適宜加えてpH9に維持した。さらに40℃で1時間攪拌したのち、温度を45℃に上げ1時間攪拌を続けて反応を終了した。

反応混合物を 5 % 硫酸水溶液 5 & 中に放出し、 生成したアシル化物を遊離のかたちで浮遊させ、 浮遊物を水洗したのちプロピレングリコールを加 えて溶解してケラチン酸化ペプチドのヤン油脂肪 酸縮合物の 25% プロピレングリコール水溶液 960 g を得た。なお、プロピレングリコールの濃度は 40%である。収率は97%であった。

得られた生成物の確認は以下のようにして行っ た。

得られた生成物の25%プロピレングリコール水

組成のものであることが軻明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参 考例2で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ 基におけるヤン油脂肪酸の縮合物であることが確 辺された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガス クロマトグラフィーの結果を第7因に示す。

実施例8

実施例1におけるミリスチン酸クロライドに代えて樹脂酸(ロジン系でアピエチン酸を主成分とするもの)クロライド 190g(ケラチン酸化ペプチドの 0.9当量)を用いたほかは実施例1と同様にして選度40%のケラチン酸化ペプチドの樹脂酸に合物のカリウム塩水溶液 304gを得た。収率は84%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の40%水溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ酸チッ葉を求めたところ、 0.106mg/gであった。原料として用いた 参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40% 水溶液はアミノ旋チッ素 18.5 m g / g であり、 生成物においてほとんどのアミノ萎がアシル化さ れていることが判明した。

を放射の少量を試験管にとり、これに 6 N塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封 管し、 110 T T 24時間加水分解を行った。 照封し、 液圧機箱により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテルを圧に分 を加え、分液ロートにでは料とし、これのアミ しは抽出を行ったたところ、原料として用いてが がで有していることが判明した。 エーテルを の方が、メチルートとはで用を は成を有していることが判明した。 エーテル化した 原料の樹脂酸のメチルエステルとした 原料のものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参 考例Iで得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ 基における樹脂酸の縮合物のカリウム塩であるこ

って、ケラチンペプチドのウンデシレン酸縮合物 のカリウム塩を得た。このもののアミノ酸分析の 結果を第2表に示す。

上記実施例1~8で得られたケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と比較例1~3で得られたケラチンペプチドのアシル化物またはその塩のアミノ酸分析の結果をまとめて次の第2要に示す。

とが確認された。アミノ酸分析の結果を第2更に、 ガスクロマトグラフィーの結果を第8回に示す。 比較例1

参考例1におけるケラチンペプチド(平均分子 量 400、シスチン量 8.7モル%)を酸化すること なく、実施例1と同様にアシル化して、ケラチン ペプチドとミリスチン酸との縮合物のカリウム塩 を得た。このもののアミノ酸分析の結果を第2要 に示す。

比較例2

参考例2におけるケラチンペプチド(平均分子量 1.200、シスチン量 7.2モル%)を酸化することなく、実施例3と同様にアシル化してケラチンペプチドのパルミチン酸縮合物のアンモニウム塩を得た。このもののアミノ酸分析の結果を第2まに示す。

比較例3

参考例 4 におけるケラチンペプチド (平均分子量 3,800、シスチン量12.2モル%)を酸化することなく、実施例 4 と同様にアシル化することによ

アミソー酸	実施例 1	実施例 2	実施例3	実施例 4	実施例 5	実施例6	実施例?	実施例8	上較例1	比較例 2	比較例3
			5.8	5.5	5.6	5.4	5:8	5.5	5.6	5.9	.5.5
アラニン	5.5	5.5	8.6	8.0	8.3	8.4	8.4	8.3	8.2	B. 4	8.0
グリシン	B.2	8.3		5.9	6.1	6.1	5.2	6.2	6.1	6.1	5.9
パ リ ン	6.0	5.0	6.2	6.7	7.2	7.0	. 7.1	7.2	7.0	7.0	6.8
ロ イ シ ツ	7.2	7.1	7.1	1	3.2	3.3	3.2	3.1	3.2	3.1	2.9
イソロイシン	3.1	3.2	3.2	2.9	1	8.3	8.9	8.2	8.4	8.7	8.2
プロリン	8.4	8.3	8.9	8.3	B.3	ł .	1.8	2.0	2.1	1.9	1.8
フェニルアラニン	2.0	2.1	1.8	1.8	2.0	2.0	1	2.7	2.7	2.5	2.3
チ ロ シ ソ	2.6	2.7	2.4	2.3	2.7	2.6	2.5	•		- 11.1	10.4
t I V	11.3	11.4	11.3	10.5	11.2	11.5	11.2	11.4	11.1	7.3	7.4
レオニン	7.4	7.3	7.4	7.4	7.2	7.3	7.4	7.4	7.3	1	0.6
メチオニン	0.5	0.4	0.5	0.2	0.4	0.3	0.5	0.4	0.7	0.8	
アルギニン	5.6	5.6	5.7	5.7	5.7	5.6	5.8	5.6	5.7	5.8	5.6
ノスチジン	1.0	1.0	1.1	0.9	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.0
1 2 2	3.0	2.9	3.0	2.8	2.9	2.9	3.0	2.8	3.0	3.0	2.7
ッ アスパラギン酸	6.9	6.9	7.0	6.9	6.9	6.9	7.1	6.8	6.9	7.0	6.8
	1	12.7	12.8	11.9	12.5	12.7	12.8	12.7	12.5	12.6	11.9
グルタミン酸	0.1	0.1	1.1	0.1	0.2	0.1	0.8	0.2	8.2	7.1	12.0
ハーフシスチン	8.6	8.5	6.1	12.2	8.6	8.6	6.4	8.5	0.3	0.6	0.2
システイン酸	8.0	6.5	J	ļ		 	 	 	 	+	+
습 #	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

実施例1で得られたケラチン酸化ペプチドのミ リスチン酸組合物のカリウム塩を配合した下記組 成のシャンアーを撕製して、これを本発明の実施 品1とした。なお、各物質名の後にカッコ(括弧) 内に成分速度を付記していないものは、絶分機 重した配合量である。また、各成分の配合量はい ずれも重量%によるものである。そして、これら は以下においても同様である。

実施例しのケラチン酸化ペプチドの 15.0 ミリスチン酸縮合物のカリウム塩(30%) 15.0 2-アルキルーカルボキシメチルー N-ヒドロキシエチルイミダゾリウ ムベタイン (30%) 5.0 ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリ ウム (30%) 2.5 ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド 0.4

ガチオン化セルロース

パラオキシ安息香酸エステル・フェ ノキシエタノール混合物(成和化成 社製セイセプト)

オリーブ油 飯面イオン交換水 計100.0 にする リンゴ酸 p H 6 に調整

また、上記シャンプー中における実施例1のケ ラチン酸化ペプチドのミリスチン酸縮合物のカリ カム塩に代えて、比較例しで得られたケラチンペ プチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩を同量 配合したほかは、同組成のシャンプーを調製し、 これを比較品1とした。

この実施品1および比較品1のシャンプーを10 人の女性パネラーに使用させ、シャンプーの泡立 ちやすさ、泡のきめ細かさ、洗浄力、洗髪後の毛。 髪のなめらかさ、艶、くし通り性について比較し た。その結果を第3表に示す。なお、結果は、実 施品 1 の方が良いと答えた人数、比較品 1 の方が 良いと答えた人数、どちらとも言えないと答えた

人数で示す。

	実施品 I の方が良 いと答え た人数	比較品 1 の方が良いと答えた人数	どちらと も言えな いと答え た人数
泡立ちやすさ 泡のきめ細かさ	10	0	0 0
洗浄力	10	. 0	0
なめらかさ 動 くし通り性	8 7. 8	0 0	2 3 2

第3 裏に示すように、実施例1 のケラチン酸化 ペプチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩を配 合した実施品1のシャンプーは、比較例1のケラ

チンペプチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩 を配合した比較品1のシャンアーに比べて、シャ ンプーの泡立ちやすさ、泡のきめ細かさ、洗浄力 が明らかに使れていた。また、洗髪後の毛髪のな めらかさ、艶、くし通り性を改善する効果も、実 施品1の方が優れており、酸化に基づく特性低下 は認められなかった。

応用例 2

実施例3で得られたケラチン酸化ペプチドのパ ルミチン酸縮合物のアンモニウム塩を配合した下 記組成のシャンプーを誤製して、これを本発明の 実施品2とした。

実施例3のケラチン酸化ペプチドの	20.0
パルミチン酸縮合物のアンモニウム	
塩 (30%)	
N-ラウロイルーL-グルタミン酸	5.0
ナトリウム .	
ヤン油脂肪酸メチルタウリンナトリ	12.0
ウム (30%)	
ステアリン酸ジエチルアミノエチル	0.4

ラウリン酸ジエタノールアミド	2.5
塩化ステアリルジメチルベンジルア	0.4
ンモニウム (25%)	
ジメチルシロキシン・メチル (ポリ	0.2
オキシエチレン) シロキサン・メチ	
ル (ポリオキシブロピレン) シロキ	
サン共重合体(トーレシリコン社製	
シリコーンSH3749)	
オクタメチルシクロテトラシロキサ	0.2
y	
ピロクトシオラミン	0.5
ポリオキシエチレン(20)ノニルフ	0.5
ェニルエーテル	•
パラオキシ安息香酸エステル・フェ	0.2
ノキシエタノール混合物 (成和化成	
社製セイセプト)	
ケーソンCG(防腐剤、ロームアン	0.1
ドハースジャパン社製)	

エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノブ

ロプルエチルジメチルアンモニウム (三洋化成社製カチオンしQ)

	٠,	_	т-			<u> </u>	ADE.	~	•	~.	•	_	•	•							
٠	番		Ħ		•	٠.													通		量
	滅	塞	1	*	ン	交	换	水							2+	1	00	. 0	ح	5	ð
	ŧ	た		Ł	話	シ	*	ン	ァ	_	ф	に	お	け	3	実	施	ø	3	Ø	ታ
5	チ	ン	皶	化	~	ナ	チ	F	Ø	ķ	ル	3	Ŧ	ン	皶	縮	合	物	Ø	7	y
₹	=	ゥ	L	塩	Ľ	Æ	ż	7		H	较	64	2	Ø	ታ	ラ	チ	'n	~	プ	チ
F	Ø	ν,	r	ı	f	ン	鮫	粮	숌	物	Ø	7	ソ	Æ	=	ゥ	_	塩	춘	同	蟴
Ē	合	Ļ	t	Œ	か	は	,	実	旄	æ	2	Ö	塔	合	۲	同	紐	궩	Ø	シ	+
۷	7	_	を	绸	됬	L		Ξ	れ	を	比	較	掘	2	بے	L	た				
	Ξ	Ø	実	施	品	2	お	ょ	Ţ	比	铵	品	2	Ø	シ	+	ン	ァ	_	춛	10
٨	Ø	女	性	ベ	*	Ē	_	E	使	用	ż	ť		応	用	81	1	Ø	埍	숌	Ł

同様の評価をさせた。その結果を第4表に示す。

	実施品 2 の方が良 いと答え	の方が良 いと答え	どちらと も甘えな いと答え
	た人数	た人数	た人数
泡立ちやすさ 泡のきめ細かさ	10	0	e 1
统 浄力	9 .	0	1
なめらかさ	7	0	3
処くし通り性	8	0	1

第4歳に示すように、実施例3のケラチン酸化 ペプチドのパルミチン酸縮合物のアンモニウム塩 を配合した実施品2のシャンプーは、比較例2の ケラチンペプチドのパルミチン酸縮合物のアンモ

7 4 1	7	2	۴
-------	---	---	---

ジメチルポリシロキサン (トーレン	0.2
リコン社製 S H 200- 500 c s)	
ポリオキシエチレン(120)メチル	0.5
グルコシドジオレート	
カチオン化セルロース(ライオン社	0.3
製レオガードM L P)	
エチレングリコールモノステアレー	0.6
F	•
パラオキシ安皇香酸エステル・フェ	0.5
ノキシエタノール混合物(成和化成	
社製セイセプト)	
香 料	酒 登
E D T A - 2 N a	0.1
減菌イオン交換水 ・ 計1	00とする
また、上記シャンプー中における実施	例4のケ
ラチン酸化ペプチドのウンデシレン酸縮	
リウム塩に代えて、比較例3のケラチン	ベブチド

のウンデシレン酸縮合物のカリウム塩を同量配合 したほかは、実施品 3 の場合と同組成のシャンプ

ニウム塩を配合した比較品2のシャンプーに比べて、シャンプーの泡立ちやすさ、泡のきめ細かさ、 洗浄力が明らかに優れていた。

応用例3

実施例 4 で得られたケラチン酸化ペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩を配合した下記 組成のシャンプーを調製して、これを本発明の実 施品 3 とした。

実施例4のケラチン酸化ペプチドの	35.0
ウンデシレン酸幅合物のカリウム塩	•
(30%)	
ヤシ袖脂肪酸アミドブロピルジメチ	1.5
ルアミノ酢酸ベタイン(30%)	
塩化セチルトリメチルアンモニウム	0.25
スルホコハク酸ポリオキシエチレン	4.0
ラウロイルエタノールアミドエステ	
ルニナトリウム	
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	1.2
ラウリン酸ジエタノールアミド	0.8
ステアリン酸ジエチルアミノエチル	0.2

ーを調製し、これを比較品3とした。

この実施品3および比較品3のシャンプーを13 人の女性パネラーに使用させ、応用例1の場合と 同様の評価をさせた。その結果を第5表に示す。

145 5 数

	実施品3の方が良いと答えた人数	比較品3 の方が良 いと答え た人数	どちらと も含えな いと答え た人数
泡立ちやすさ 泡のきめ細かさ	10 9	0	0
洗浄力	10	0	0
なめらかさ 艶 くし通り性	10 8 9	0 1 0	1

第5 表に示すように、実施例 4 のケラチン酸化 ペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩を 配合した実施品 3 のシャンプーは、比較例 3 のケ ラチンペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウ ・ ム塩を配合した比較品3のシャンプーに比べて、 シャンプーの泡立ちやすさ、泡のきめ細かさ、洗 浄力が明らかに優れていた。

应用例 4.

実施例2で得られたケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩を配合した下記組成のヘアーリンスを調製して、これを本発明の実施品(とした。

実施例2のケラチン酸化ペプチドの	4.5
ヤシ油脂肪酸縮合物のトリエタノー	
ルアミン塩(30%)	•
トリメチル第4級アンモニウム誘導・	. 2.0
コラーゲンポリペプチド(30%)(
成和化成社製プロモイスWー42Q)	
ヘキサデシルステアレート	5.5
エチレングリコールジステアレート	4.5
ステアリン酸ジエチルアミノエチル	3.8
7 & F	
ジグリセリンモノイソステアレート	3.5
ポリオキシエチ レン(20)セチルエ	2.0

ーテル

ジメチルボリシロキサン(信懿シリ 0.1
コーン社製KF96-850 c s)
セチルアルコール 1.0
牛脂アルキルPOB(60)エーテル 0.3
ミリスチルエチレングリコール(ラ
イオン社製エルファコスGT282)
N-ココイルーLーアルギニンエチ 0.2
ルエステル・ピロリドンカルボン酸

パラヒドロキシ安息各酸エステル・ フェノキシエタノール混合物 (成和

化成社製セイセプト)

クエン酸

塩(味の素社製CAB)

香 料 通 量 級菌イオン交換水 計 100.0とする

また、上記実施例2のケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩を配合せず、そのぶん磁菌イオン交換水を増量したほかは、実施品4の場合と同組成のヘアーリンス

を調製し、これを比較品4とした。

 1.0 上記宴施品4および比較品4のヘアーリンスを 5倍に希釈して市販のシャンプーで洗浄後の毛髪
 1.0 に使用し、毛髪の難、しなやかさ、くし通り性を
 0.3 10人の女性パネラーにより評価させた。その結果を第6表に示す。

第 6 衰

	実施品 4 の方が良いと答えた人数		どちらと も言えな いと答え た人数
毛髪の艶しなやかさ	7	0	.3
くし通り性	6 B	0	3 2

第6 表に示すように、実施例2 のケラチン酸化 ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のトリエタノール 塩を配合した実施例4 のヘアーリンスは、上記案

p H 5.5とする

施例2のケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のトリエタノール塩を配合していない比較品4のヘアーリンスに比べて、毛髪の艶、しなやかさ、くし通り性を改善する効果が優れていた。

特に実施品ものヘアーリンスは、実施例2のケ ラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のトリ エタノールアミン塩の育する優れた乳化力により、 ヘアーリンスの調製が容易であり、かつ調製後の 保存安定性が優れていた。

広用例 5

実施例5で得られたケラチン酸化ペプチドのイソステアリン酸組合物の2ーアミノー2ーメチルー1、3ープロバンジオール塩を配合した下記組成のヘアーリンスを顕製して、これを本発明の実施品5とした。

実施別5のケラチン酸化ペプチドの 3.0 イソステアリン酸縮合物の2ーアミ ノー2ーメチルー1,3ープロパン ジオール塩 (30%) ジイソプロビルアジペート 3.0

品5の場合と同組成のヘアーリンスを興製して、 これを比較品5とした。

この実施品5および比較品5のヘアーリンスを 5 倍に希釈して、市販のシャンプーで洗浄後の毛 髪に使用して両者の使用窓を比較したところ、実 施品5のヘアーリンスの方が、毛髪の艶、しなや かさ、くし遇り性を改善する効果が優れており、 またヘアーリンスの調製が容易で、かつ調製後の 保存安定性が優れていた。

応用例 6

実施例 6 で得られたケラチン酸化ペプチドのオレイン酸縮合物のナトリウム塩を配合した下記組成のスタイリングムース用ペースを調製し、該スタイリングムース用ペースと液化石油ガス(LPC)とを90:10でスプレー容器に充壌して、スタイリングムースとし、これを本発明の実施品 6 とした。

実施例 6 のケラチン酸化ペプチドの 5.0 オレイン酸総合物のナトリウム塩 (

•	
ベヘニルアルコール	2.0
セチルアルコール	0.3
塩化セチルトリメチルアンモニウム	6.7
(27%) .	
塩化ジステアリルジメチルアンモニ	3.8
カム (73%)	
ジメチルポリシロキサン(信越シリ	0.5
コーン社製KF96-350 c s)	
加水分解コラーゲン(30%)(成和	2.0
化成社製プロモイス W ー 32 R)	
プロピレングリコール	3.0
パラヒドロキシ安息香酸エステル・	0.3
フェノキシエタノール混合物(成和	•
化成社製セイセプト)	
香 料	通量
巌蘭イオン交換水 計 1,00.0	とする
また、上記実施例5のケラチン酸化ペプ	チドの
イソステアリン酸縮合物の 2 アミノー2	・ーメチ
ルー1,3-プロバンジオール塩を配合せ	す、そ
のぶん滅菌ィオン交換水を増量したほかに	t、実施

ポリオキシエチレシ(15)ラウリル	0.5
エーテル	
99%エタノール	5.0
ポリエチレンブリコール (14) オレ	1.0
エート	
アクリル樹脂アルカノ ―ルアミン被	3.0
塩化セチルトリメチルアンモニウム	0.5
(29%)	
ジメチルシロキサン・メチル(ポリ	1.0
オキシエチレン・ポリオキシブロビ	:
レン)シロキサン共重合体(トーレ	
シリコーン社製 S H 3749)	
パラヒドロキシ安息香酸エステル・	0.3
フェノキシエタノール混合物(成和	•
化成社製セイセプト)	
BDTA-2Na	0.1
香 料	通 量
蔵菌イオン交換水 計 100.	0とする
また、上記実施例6のケラチン酸化ペプ	7 7 F Ø

ポレイン酸組合物のナトリウム塩を配合せず、そ

のぶん滅菌イオン交換水を増置したほかは、実施 品6の場合と同組成のスタイリングムースを掲載 して、これを比較品6とした。

この実施品 6 および比較品 6 のスタイリングムースを毛壁に使用して、両者の使用感を比較したところ、実施品 6 のスタイリングムースの方が、毛髪の艶、しなやかさ、くし過り性を改善する効果が優れており、またスタイリングムースベースの調製が容易で、かつ調製後のスタイリングムースの保存安定性が優れていた。

応用例7

実施例 7 で得られたケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物を配合した下記組成のクリーム を調製し、これを本発明の実施品 7 とした。

•	
実施例でのケラチン酸化ペプチドの	4.5
•	•
+ 2 法形数数约本额	

乳化剂混合物	(成和化成社製アヤコ	12.0

グリセリ	ンモノイ	ノステアレート	3.0

この実施品でおよび比較品でのクリームを手に使用して、両者の使用恋を比較したところ、実施品でのクリームの方が、皮膚になじみやすく、のびが良く、かつ皮膚に難と高いを付与する効果が使れており、またクリームの調整が容易で、かつ調整後のクリームの保存安定性が優れていた。応用例 8

実施例 8 で得られたケラチン酸化ペプチドの樹脂酸縮合物のカリウム塩を配合した下記組成の液体整髪料を調製し、これを本発明の実施品 8 とした、

客 包	海昏
プロピレングリコール	. 3.0
ローシメンー5 ーオール	0.1
95%エタノール	63.0
ーテル	
ポリオキシプロピレンモノブチルエ	23.0
ジイソプチルアジベート	0.3
樹脂酸縮合物のカリウム塩	•
実施例 8 のゲラナン酸化ペプナドの	3.0

ポリオキシエチレン(15)セチ	-ルエ 2.0
ーテル	•
ホホバ油	1.5
流動パラフィン	2.5
ジメチルポリシロキサン(信頼	1991 . 0.2
コーン社製KF96-350cs)	•
メチルフェニルポリシロキサン	/ (東 1.5
レシリコーン社製SH556)	,
パラヒドロキシ安息香酸ブチル	0.1
グリセリン	9.0
1;3ープチレングリコール	5.0
トリエタノールアミン	1.0
パルミチン酸レチノール	0.5
ブチルヒドロキシトルエン	0.05
E D T A 2 - N a	0.1
滅菌イオン交換水	計 100.0とする

また、上記実施例 7 のケラチンペプチドのヤシ 油脂肪酸縮合物を配合せず、そのぶん磁菌イオン 交換水を増撃したほかは、実施品 7 の場合と同組 成のクリームを調製して、これを比較品 7 とした。

嵌菌イオン交換水

計 100.0とする

また、上記実施例 8 のケラチン酸化ペプチドの 樹脂酸縮合物のカリウム塩を配合せず、そのぶん 滅菌イオン交換水を増量したほかは、実施品 8 の 場合と同組成の液体整髪料を調製し、これを比較 品 8 とした。

上記実施品 8 および比較品 8 の液体整製料を男性パネラー10人の毛製にそれぞれ 1 週間続けて使用し、整製力、毛製の難、潤いについて、どちらの方が良いかを評価させた。その結果を第7 妻に示す。

	実施品 8 の い と 人 数	比較品 8 の方が良 いと答え た人数	どちらともまれた人飲
登延力	9	0	!
毛髪の艶	9	0	1
潤い	8	0	2

第7表に示すように、実施例8のケラチン酸化ペプチドの樹脂酸縮合物のカリウム塩を配合した 実施品8の液体整質料は、上記実施例8のケラチン酸化ペプチドの樹脂酸縮合物のカリウム塩を配合していない比較品8の液体整髪料より、整髪力、毛髪の艶、潤いを改善する効果が優れていた。 (発明の効果)

以上説明したように、本発明の一般式 (I)で 示されるペプチド領中にシスティン酸発基を有す

非常に使れている。

4. 図面の簡単な説明

第1~8回は本発明の実施例1~8で製造された物質の高級脂肪酸部分のメチルエステル化物と 原料として用いた高級脂肪酸のメチルエステル化 るケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその 塩は、ペプチド級中にシステイン酸残器を有する ことに基づき、従来のケラチンペプチドのアシル 化物またはその塩に比べて、洗浄力が使れており、 また乳化力が大きく、かつ酸性領域でも良好な界 面活性能を発揮することができる。

物のガスクロマトグラフィー結果を示す図である。 温度と昇温速度は各図に示す通りである。図中の 各ピークの数字は検出時間 (分)を示す。

特許出題人 株式会社 成和化成代理人 弁理士 三 輪 鍛 雄 乙烷三酰

